Ueber die

Einwirkung von Brom und Thiophosgen auf Amidoxime.

INAUGURAL-DISSERTATION

ZUR

ERLANGUNG DER DOCTORWÜRDE

VON DER PHILOSOPHISCHEN FACULTÄT

DER

FRIEDRICH-WILHELMS-UNIVERSITÄT ZU BERLIN

GENEHMIGT

UND

NEBST DEN BEIGEFÜGTEN THESEN

ÖFFENTLICH ZU VERTHEIDIGEN

am 18. Januar 1893

von

Hans Krümmel

aus Magdeburg.

OPPONENTEN:

Hr. Cand. phil. Fritz Ullner.
- Cand. phil. Friedrich Fischer.
- Cand. phil. Hermann Kast.

BERLIN.

Buchdruckerei von Gustav Schade (Otto Francke).

Linienstrasse 158.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41535707_0185

Seinen theuren Eltern

in Liebe und Dankbarkeit

gewidmet

vom

Verfasser.

Vorliegende Arbeit behandelt die Producte der Einwirkung von Brom und Thiophosgen auf Amidoxime. Bevor ich auf die von mir gemachten Beobachtungen näher eingehe, sei es mir gestattet, an der Hand der Litteratur einen kurzen Ueberblick über die bis jetzt bekannten Reactionen von Brom, Phosgen und Thiophosgen auf Ammoniak und dessen Derivate zu geben.

Einwirkung von Brom auf Ammoniak und Hydroxylamin.

Ammoniak wird durch Einwirkung von Brom in der Weise zersetzt, dass aus 4 Molekülen Ammoniak unter Abspaltung von Stickstoff 3 Moleküle Bromammonium gebildet werden:

$$4\,NH_3 + 3\,Br = 3\,NH_4Br + N.$$

Hydroxylirtes Ammoniak zerfällt dagegen in folgender Weise:

$$2\,NH_2OH + 4\,Br = N_2O + H_2O + 4\,HBr.$$

In phenylirten Ammoniaken, also Anilin und dessen Derivaten, wird die Amidogruppe von Brom nicht angegriffen, während dieselbe in alkylirtem und durch Säureradicale substituirtem Ammoniak, also in aliphatischen Aminen und den Säureamiden bemerkenswerthe Veränderungen erleidet. Die umfassenden Arbeiten von A. W. v. Hofmann haben diese Reactionen zum Gegenstand eingehenden Studiums gehabt.

Einwirkung von Brom auf aliphatische Amine[1]).

Brom und primäre Amine.

Setzt man zu einem primären Monamin Brom, so wird die Base hierdurch in keiner Weise verändert; erst auf Zusatz von Kalilauge tritt Reaction ein. Wenn man auf 1 Molekül des primären Amins 2 Moleküle Brom einwirken lässt, so werden die beiden Wasserstoffatome der Amidgruppe durch Brom ersetzt, und es entstehen monoalkylirte Bromstickstoffe. So aus dem Methylamin der Methyldibromstickstoff

$$CH_3NBr_2,$$

aus dem Aethylamin der Aethyldibromstickstoff

$$C_2H_5NBr_2$$

u. s. w.

Die Einwirkung des Broms auf diese Amine ist bis zur achten Reihe geprüft worden.

Die Amine der fünften und höherer Reihen können durch Brom und Kalilauge auch in Nitrile[2]) mit gleicher Kohlenstoffatomzahl übergeführt werden. Man erhält so z. B. das Octonitril aus dem Octylamin

$$\begin{aligned} &C_7H_{15}-CH_2\,.\,NH_2 + 2\,Br_2 - 2\,HBr \\ &= C_7H_{15}-CH_2\,.\,NBr_2 \\ &= C_7H_{15}-CN + 4\,HBr\,. \end{aligned}$$

Brom und secundäre Amine[3]).

Die Einwirkung von Brom auf secundäre Amine verläuft in verschiedenen Richtungen, je nachdem die Base zwei einwerthige Alkylgruppen oder statt dessen einen zweiwerthigen Atomcomplex enthält.

---

[1]) v. Hofmann, Ber. XVI, 558. [Die Abkürzung „Ber." bedeutet: Berichte der Deutschen chemischen Gesellschaft.]

[2]) v. Hofmann, Ber. XV, 407, 752; Ber. XVII, 1407, 1920.

[3]) v. Hofmann, Ber. XVI, 558.

Bei der Einwirkung von 1 Molekül Brom in alkalischer Lösung auf 1 Molekül eines secundären Amins mit zwei Alkoholresten wird unter Abspaltung von Alkylenbromid das entsprechende primäre Amin gebildet. Es entsteht also z. B. aus dem Diäthylamin Monoäthylamin und Aethylenbromid

$$NH(C_2H_5)_2 + BrBr = NH_2C_2H_5 + C_2H_4Br_2.$$

Enthält dagegen das Amin an Stelle von zwei Wasserstoffatomen des Ammoniaks eine zweiwerthige Gruppe, so entsteht unter dem Einfluss des Broms ein alkylenirter Bromstickstoff. v. Hofmann gelangte so zu einer Verbindung

$$C_5H_{10}N.Br$$

einem Piperidinabkömmling, und einem Derivat des Coniins

$$C_8H_{16}N.Br.$$

Diese Verbindungen lassen sich sowohl durch Säuren wie auch durch Alkalien in wasserstoffärmere Basen überführen.

$C_8H_{16}NBr$ liefert z. B. bei der Behandlung mit Säuren eine tertiäre Base

$$C_8H_{15} \equiv N,$$

während die Einwirkung von Alkalien zu einer secundären Base

$$C_8H_{14} = N.H$$

führte.

Brom und tertiäre Amine[4]**.**

Eins der ersten Amine, an welchen A. W. v. Hofmann die Einwirkung des Broms studirte, war das Pyridin, ein tertiäres Amin. Bei der Einwirkung von

[4]) Ber. XII, 985.

Brom auf eine concentrirte salzsaure Lösung dieser Base schied sich ein Körper ab von der Zusammensetzung

$$C_5H_5N \,.\, Br_2.$$

Das Brom hatte also in diesem Falle keinen Wasserstoff ersetzt, sondern hatte sich unter Aufhebung einer der doppelten Bindungen einfach an die Verbindung angelagert. Beim Erhitzen dieses Productes auf 200° im Rohr wurde Bromwasserstoff abgespalten, und es hinterblieb ein Körper von der Zusammensetzung

$$C_5H_3Br_2N \,.$$

Das Brom hatte unter diesen Umständen substituirend gewirkt.

Einwirkung von Brom auf Amide.

Brom und aliphatische Amide.

Die Einwirkung des Broms auf Amide wurde zunächst hauptsächlich an dem Acetamid[5]) studirt. Acetamid löst sich in Brom auf und hält sich Tage lang unverändert in demselben. Fügt man jedoch Alkalilauge zu der Lösung, so tritt sogleich Reaction ein, und es resultiren je nach den gewählten Mengenverhältnissen mannigfache Umsetzungsproducte.

Wirkt 1 Molekül Brom auf 1 Molekül Acetamid unter Vermittelung von Kalilauge, so entsteht unter Abspaltung von Bromwasserstoff Acetmonobromamid[6])

$$CH_3CO \,.\, NHBr \,.$$

Aus diesem ist durch Einwirkung von Ammoniak das Acetamid mit Leichtigkeit wieder zu erhalten, wobei Stickstoff und Bromwasserstoff abgespalten werden.

$$3\,CH_3CONHBr + 2\,NH_3 = 3\,CH_3CONH_2 + N_2 + \\ + HBr \,.$$

---

[5]) v. Hofmann, Ber. XIV, 2725.

[6]) Ber. XIV, 2725; Ber. XV, 407.

Aehnlich wirkt Erhitzen mit Wasser, doch tritt in diesem Falle das Brom als unterbromige Säure aus der Verbindung aus:

$$CH_3CO\,.\,NHBr + H_2O = CH_3CO\,.\,NH_2 + HBrO\,.$$

Durch Zusammentritt von 1 Molekül Acetmonobromamid mit 1 Molekül Acetamid entsteht unter Bromwasserstoffabspaltung ein substituirter Harnstoff, Methylacetylharnstoff

$$\begin{array}{l} CH_3—N—H \\ \qquad\quad >CO \\ CH_3\,.\,CO—N—H \end{array}$$

Dieser Harnstoff[6]) entsteht auch direct durch Einwirkung von 1 Molekül Brom auf 2 Moleküle Acetamid in Kalilauge, wobei jedenfalls auch erst Acetmonobromamid und dann unter abermaliger Abspaltung von Bromwasserstoff der Harnstoff gebildet wird.

Wird 1 Molekül Acetmonobromamid mit 1 Molekül Brom versetzt, so entsteht nach dem Sättigen mit Kalilauge Acetdibromamid CH_3CONBr_2; dasselbe geht beim Kochen mit Wasser zunächst in Acetmonobromamid und dann in Acetamid über, während Erhitzen mit überschüssigem Alkali zur Bildung von unterbromigsaurem Alkali und Acetamid, dann zu Essigsäure und Ammoniak, und schliesslich zu Bromsäure und Stickstoff führt.

Bei Anwendung verdünnter Natronlauge wirkt das Brom auf Acetamid genau so wie bei Anwendung von Kalilauge. Anders jedoch bei Anwendung concentrirter Natronlauge[7]). Es entsteht unter diesen Umständen bei der Einwirkung von 2 Molekülen Brom auf 1 Molekül Acetamid eine Bromverbindung des Acetnatriumbromamids.

$$CH_3CON\,.\,NaBr\,.\,Br_2 + H_2O$$

und zwar treten hierbei 2 Moleküle Natronlauge in Reaction.

---

[7]) v. Hofmann, Ber. XV, 414.

Einwirkung von Brom auf Amide bei Gegenwart überschüssiger Kalilauge.

Eine wesentliche Modification erleidet die Einwirkung von Brom auf die aliphatischen Amide, wenn bei dieser Reaction Kalilauge im Ueberschuss vorhanden ist. Die unter diesen Umständen bewirkten Umsetzungen sind von hoher Bedeutung für die Synthese. Es entstehen nämlich in den unteren Reihen aus den Amiden unter Kohlensäureabspaltung die um 1 Kohlenstoffatom ärmeren Amine[8]). So aus dem Acetamid das Methylamin, ein Vorgang, der in den folgenden zwei Phasen verlaufend zu denken ist:

I. $CH_3CO \cdot NH_2 + 2\,Br = CH_3CO \cdot NHBr + HBr$

II. $CH_3CO \cdot NHBr + 3\,KOH = CH_3 \cdot NH_2 + K_2CO_3 + KBr + H_2O$.

Als Nebenproducte treten hierbei auf: Methylacetylharnstoff, Bromoform, Tetrabromkohlenstoff und ein methylirter Bromstickstoff CH_3NBr_2.

Auf dieselbe Weise erhielt v. Hofmann[9]) aus dem Propionamid das Aethylamin, aus dem N. Buttersäureamid das N. Propylamin u. s. w. Er gewann die Amine aus den entsprechenden Amiden bis zur 17. Reihe. Die 18. Reihe lieferte keine Amine mehr, nachdem die Ausbeute bereits in der 10. Reihe ziemlich gering geworden war.

In den höheren Reihen macht sich eine andere wichtige Umsetzung der Amide mit Brom und überschüssigem Alkali geltend. Es entstehen hier hauptsächlich Nitrile. So erhält man bei der Einwirkung von 3 Molekülen Brom auf 1 Molekül Nonoxylsäureamid

[8]) Ber. XV, 762.

[9]) Ber. XVII, 140.

unter Vermittelung überschüssiger Kalilauge neben Octylamin und Octylnonylharnstoff erhebliche Mengen von Octonitril.

Diese Nitrile enthalten ein Atom Kohlenstoff weniger als die Amide, aus denen sie entstanden sind. Unter Vermittelung von Schwefelsäure nehmen sie Wasser auf und gehen so in Amide mit gleicher Kohlenstoffatomzahl über. Behandelt man sodann die hieraus resultirenden Amide abermals mit Brom und Kalilauge, so gelangt man wieder zu dem nächst niederen Nitril, und so ist man in der Lage, den successiven Abbau der höheren Säuren zu bewirken. In der 5. Reihe ist dem Vordringen in die tieferliegende Reihe eine Grenze gesetzt, da von hier ab die Bildung der Nitrile hinter der Aminbildung in den Hintergrund tritt.

Von wesentlichem Einfluss auf den Verlauf der Einwirkung von Brom auf Amide ist die Anwesenheit von Halogen[10]) in dem Kern dieser Verbindungen. Wählt man hierbei die für die Bildung von Aminen geeigneten Verhältnisse, nämlich 1 Molekül Chloramid auf 1 Molekül Brom und 4 Moleküle Alkali, so entweicht Stickstoff in Folge der Spaltung des Amids in Säure und Ammoniak, welch letzterer dann durch Brom die bekannte Zersetzung erleidet. Wählt man dagegen Mengenverhältnisse, welche die Bildung von Harnstoff bedingen, so entsteht z. B. aus dem Chloracetamid ein gechlorter Methylacetylharnstoff

$$CO\begin{<}\begin{matrix}NH\,.\,CH_2Cl\\NH\,.\,C_2H_2ClO\,.\end{matrix}$$

Brom und aromatische Amide[11]).

Die aromatischen Amide erleiden durch Einwirkung von Brom und Kalilauge ganz entsprechende Umwand-

[10]) v. Hofmann, Ber. XVIII, 2734.

[11]) v. Hofmann, Ber. XVIII, 2737.

lungen wie die Amide der aliphatischen Reihe. Man ist somit in der Lage, z. B. aus dem Benzamid Anilin und aus dem Phenylessigsäureamid Benzylamin darzustellen.

Einwirkung von Phosgen und Thiophosgen auf Ammoniak und dessen Derivate.

Die Einwirkung von Phosgen und Thiophosgen auf Ammoniak und dessen Derivate verläuft im Allgemeinen in der Weise, dass 2 Moleküle der Base je ein Wasserstoffatom der Amidgruppe an das Chlor des Carbonyl- bezw. Thiocarbonylchlorids abgeben, worauf die beiden zurückbleibenden Atomcomplexe durch die Gruppe CO bezw. CS vereinigt werden.

Einwirkung von Phosgen und Thiophosgen auf Ammoniak und Salmiak.

Die Reaction zwischen Phosgen und Ammoniak[12]) vollzieht sich so, dass die beiden Chloratome des Phosgens durch Amidogruppen ersetzt werden unter Abspaltung von Salzsäure. Es entsteht auf diese Weise Carbamid

$$CO\,Cl_2 + 2\,NH_3 = CO{<}\begin{matrix}NH_2\\NH_2\end{matrix} + 2\,HCl,$$

während als Nebenproducte Melamin und Melanursäure auftreten.

Die naheliegende Vermuthung, dass die Wechselwirkung zwischen Thiophosgen und Ammoniak zur Bildung des entsprechenden Thioharnstoffs[13]) führen würde,

[12]) Bouchardat, Ber. II, 160.

[13]) Rathke, Ber. III, 860. H. Bergreen, Ber. XXI, 337.

traf wider Erwarten nicht zu; es entstand vielmehr in diesem Falle Rhodanammonium neben Chlorammonium und Schwefelammonium:

$$CS\,\underline{|Cl_2 + H_2|}\,NH = 2\,HCl + CSNH\,.$$

Bergreen[13]) suchte diesen Vorgang in der Weise zu erklären, dass er die intermediäre Bildung von Thioharnstoffchlorid annahm

$$CS{<}^{Cl}_{Cl} + NH_3 = CS{<}^{Cl}_{NH_2} + HCl\,,$$

welches dann seinerseits in Salzsäure und Rhodanammonium zerfallen könnte. Die Bildung des Thioharnstoffchlorids musste dann aber auch durch Wechselwirkung zwischen Thiophosgen und Chlorammonium zu bewirken sein, ebenso wie das Harnstoffchlorid von Gattermann und Schmidt[14]) durch Einwirkung von Phosgen auf Salmiak erhalten worden war

$$COCl_2 + NH_4Cl = CO{<}^{Cl}_{NH_2} + 2\,HCl\,.$$

Es entstand jedoch beim Ueberleiten von Thiophosgen über erhitzten Salmiak anstatt des erwarteten Thioharnstoffchlorids nur Schwefelkohlenstoff und Tetrachlorkohlenstoff; das Thiophosgen hatte sich also in folgender Weise zersetzt:

$$2\,CSCl_2 = CS_2 + CCl_4\,.$$

Jedenfalls wirkt der Salmiak hierbei katalytisch, denn für sich auf 200° erhitzt, zerfällt Thiophosgen nur in geringem Maasse[15]).

---

[14]) Ber. XX, 118.

[15]) Klason, Ber. XX, 2379.

Einwirkung von Phosgen und Thiophosgen auf primäre Amine.

In derselben Weise, wie aus dem Ammoniumchlorid mit Phosgen Harnstoffchlorid gebildet wird, entsteht aus dem Chlorhydrat eines monoalkylirten Ammoniaks ein entsprechendes alkylirtes Harnstoffchlorid[16]):

$$CH_3 . NH_2 . HCl + COCl_2 = CO\begin{<}{Cl}{NH . CH_3}\end{} + 2\,HCl$$

Ueber die Einwirkung von Thiophosgen auf primäre aliphatische Amine waren in der Litteratur keine Angaben zu finden.

Aromatische primäre Amine werden durch Einwirkung von Phosgen und Thiophosgen in entsprechende substituirte Harnstoffe bezw. Thioharnstoffe umgewandelt.

Phosgen und Anilin liefert Diphenylharnstoff[17])

$$CO\begin{<}{NH . C_6H_5}{NH . C_6H_5}\end{} .$$

Dementsprechend entsteht auch aus dem o-Toluidin und Phosgen Ditolylharnstoff[18])

$$CO\begin{<}{NH . C_6H_4 . CH_3}{NH . C_6H_4 . CH_3}\end{} .$$

Lässt man auf 1 Molekül Anilin 1 Molekül Thiophosgen in Reaction treten, so entsteht Phenylsenföl[19]), welches auch aus Diphenylthioharnstoff bei der Einwirkung von Thiophosgen gebildet wird

$$CS\begin{<}{NH . C_6H_5}{NH . C_6H_5}\end{} + CSCl_2 = 2\,CS{=}N . C_6H_5 + 2HCl .$$

[16]) Gattermann-Schmidt, Ber. XX, 118.
[17]) W. Hentschel, Ber. XVI, 2301.
[18]) E. Girard, Ber. VI, 444.

Stehen dagegen dem Thiophosgen 2 Moleküle Anilin zur Verfügung, so führt die Reaction zur Bildung von Diphenylthioharnstoff[19]).

Anders, als auf das Amidobenzol, wirkt Phosgen auf Amidophenol. Nach St. v. Chetmicki[20]) ersetzt hier die Carbonylgruppe ein Wasserstoffatom der Amidgruppe und den Wasserstoff der Hydroxylgruppe in ein und demselben Molekül der Verbindung unter Bildung eines geschlossenen Ringes, während 2 Moleküle Salzsäure frei werden:

$$C_6H_4<\begin{matrix}OH\\NH_2\end{matrix}+\begin{matrix}Cl\\Cl\end{matrix}>CO=C_6H_4<\begin{matrix}NH\\O\end{matrix}>CO+$$
$$+2\,HCl\,.$$

Das so erhaltene Product wurde als Carbonylamidophenol bezeichnet. Die Einwirkung von Thiophosgen auf Amidophenol führte zur Bildung eines Körpers

$$C_6H_4\begin{matrix}\diagup\\\diagdown\end{matrix}\begin{matrix}N\\\\O\end{matrix}\begin{matrix}\diagdown\\\diagup\end{matrix}CSH,$$

wobei es auffällt, dass sich hier der Jmidwasserstoff an die Thiocarbonylgruppe angelagert hat. Die Verbindung ist als Jmidophenolthiocarbinol bezeichnet worden.

Einwirkung von Phosgen und Thiophosgen auf secundäre Amine.

Ueberraschend sind die Abweichungen, welche sich in der Einwirkung von Phosgen und Thiophosgen auf aliphatische und aromatische Amine zeigen.

Nach Michler[21]) entsteht bei der Einwirkung von

[19]) Rathke, Ber. V, 798.
[20]) Ber. XX, 177.
[21]) Ber. VIII, 1665.

Phosgen auf Diäthylamin Tetraäthylharnstoff, während aus dem Diphenylamin Diphenylharnstoffchlorid[21]) gebildet wird. Aethylanilin bildet mit Phosgen Aethylphenylharnstoffchlorid[22]).

Es hat also hiernach den Anschein, als ob die Anwesenheit von Phenylgruppen die Bildung von Harnstoffchloriden bedingte.

Mit Thiophosgen lieferte das Diphenylamin nun aber einen tetrasubstituirten Thioharnstoff[23]), während man hier eigentlich nach den soeben gemachten Beobachtungen die Bildung von Diphenylthioharnstoffchlorid hätte erwarten sollen. O. Billeter und A. Strohl[24]) haben es daher auch in Zweifel gezogen, dass Bergreen[23]) auf diese Weise wirklich den tetrasubstituirten Thioharnstoff erhalten habe. Aus dem Tetraphenylguanidin ist derselbe mittels Thiophosgen von Bernthsen und Friese[25]) thatsächlich erhalten worden.

Billeter[27]) und Strohl[26]) gelangten bei der Behandlung von Methylanilin[27]), Aethylanilin[26]) und Propylanilin[28]) mit Thiophosgen wieder zu disubstituirten Thioharnstoffchloriden

$$CS<\begin{matrix}Cl\\N<\begin{matrix}C_6H_5\\CH_3\end{matrix}\end{matrix}$$

u. s. w., bei deren Entstehung sich der Einfluss der Phenylgruppen also wieder im Sinne der Harnstoffchloridbildung geltend gemacht hatte. Diese Thioharnstoffchloride werden durch Erhitzen mit dem ent-

---

[22]) Ber. IX, 399.
[23]) H. Bergreen, Ber. XXI, 340.
[24]) Ber. XXI, 102.
[25]) Ber. XV, 1530.
[26]) Ber. XX, 1631.
[27]) Ber. XX, 1629.
[28]) Ber. XXI, 102.

sprechenden Alkylanilin in den zugehörigen tetrasubstituirten Thioharnstoff umgewandelt

$$CS<\begin{matrix}Cl\\ N<\begin{matrix}C_6H_5\\ CH_3\end{matrix}\end{matrix} + C_6H_5NH.CH_3 =$$

$$= CS<\begin{matrix}N<\begin{matrix}C_6H_5\\ CH_3\end{matrix}\\ N<\begin{matrix}CH_3\\ C_6H_5\end{matrix}\end{matrix} + HCl.$$

Einwirkung von Phosgen auf tertiäre Amine.

Einen eigenthümlichen Verlauf nimmt die Reaction zwischen Phosgen und tertiären Aminen. Michler[29]) gelangte bei dem Behandeln von Dimethylanilin mit Phosgen in der Kälte zu Dimethylamidobenzoësäure. Hierbei entsteht vermuthlich zunächst das Chlorid dieser Säure

$$\begin{matrix}C_6H_4.N(CH_3)_2\\ |\\ CO.Cl,\end{matrix}$$

welches dann unter dem Einfluss von Wasser in die freie Säure übergeführt wird. Auf dieselbe Weise erhielt Michler auch die Diäthylbenzoësäure[30]).

Wesentlich anders verläuft nun die Reaction, wenn man das Phosgen in nahezu zum Sieden erhitztes Dimethylanilin einleitet. Es werden hierbei 3 Moleküle der Base durch 2 CO-Gruppen vereinigt, und es entsteht Hexamethyltriamidobenzoylbenzol[31])

$$\begin{matrix}CO-C_6H_4.N(CH_3)_2\\ |\\ C_6H_3.N(CH_3)_2\\ |\\ CO-C_6H_4.N(CH_3)_2.\end{matrix}$$

---

[29]) Ber. IX, 400.

[30]) Ber. IX, 1912.

[31]) Michler, Ber. IX, 1899.

Einwirkung von Phosgen auf Amide.

Die Umsetzungen zwischen Phosgen und den Amiden verlaufen ähnlich denjenigen zwischen Phosgen und primären Aminen.

2 Moleküle Acetamid[32]) werden durch Phosgen zu Diacetylharnstoff vereinigt unter Austritt von 2 Molekülen Salzsäure.

Bei der Einwirkung von Phosgen auf Oxamid glaubte Basarow[33]) zur Parabansäure gelangen zu können, doch verläuft die Reaction in diesem Falle, wie Schmidt[34]) gezeigt hat, nach einer anderen Richtung. Es entsteht unter Abspaltung von Kohlenoxyd Carbonyldiharnstoff

$$CO<\begin{matrix}NH_2\\NH\end{matrix}-CO-\begin{matrix}H_2N\\HN\end{matrix}>CO.$$

Benzamid[35]) wird in normaler Weise durch Phosgen in Dibenzoylharnstoff umgewandelt, doch verläuft die Reaction in einer ganz anderen Weise, wenn in dem Benzamid die beiden Amidwasserstoffatome durch Alkylgruppen ersetzt sind. In diesem Falle tritt nur das Chlor des Phosgens in die Verbindung ein, während sich die Carbonylgruppe desselben mit dem Sauerstoff der Carbonylgruppe in dem Amid zu Kohlensäure verbindet und in Freiheit gesetzt wird. Danach verläuft die Reaction zwischen Phosgen und Dimethylbenzamid[36]) in folgender Weise

$$C_6H_5.C\overline{|O|N(CH_3)_2}+\overline{|CO|}Cl_2=CO_2+$$
$$+C_6H_5CCl_2.N(CH_3).$$

[32]) Schmidt, Journ. Pr. Chemie 1872, 63.
[33]) Ber. V, 477.
[34]) Journ. Pr. Chemie 1872, 56.
[35]) Schmidt, Journ. Pr. Chemie 1872, 59.
[36]) F. Hallmann, Ber. IX, 846.

Es entsteht so ein Repräsentant der von Wallach als Amidchloride bezeichneten Körperklasse.

Ueber die Einwirkung von Thiophosgen auf Amide enthielt die Litteratur keine Angaben.

Einwirkung von Phosgen und Thiophosgen auf Harnstoffe.

Harnstoff und Thioharnstoff.

Der von Schmidt[37]) mittels Phosgen aus dem Oxamid erhaltene Carbonyldiharnstoff wird auch bei der Einwirkung von Phosgen auf Carbamid[38]) gebildet. Durch weiteres Behandeln dieses Productes mit Phosgen gelangt man schliesslich, wie Schmidt angiebt, zu Dicyansäure $(CNOH)_2$. Entsprechende Veränderungen erleidet auch das Biuret[39]) unter Bildung von Carbonyldibiuret, welches dann durch eine abermalige Umsetzung mit Phosgen in Cyanursäure umgewandelt wird.

Aus dem Thioharnstoff entstand bei Einwirkung von Thiophosgen geschwefeltes Dicyandiamidin[40])

$$2\,CS{<}\begin{matrix}NH_2\\NH_2\end{matrix} + CSCl_2 = H_2N.CS-NH-C{<}\begin{matrix}NH_2\\ \\NH\end{matrix} +$$

$$+ CS_2 + 2\,HCl;$$

danach sind die Elemente des Thiophosgens an der Bildung dieses Endproductes gar nicht direct betheiligt.

Substituirte Harnstoffe.

Nachdem Will[41]) die Einwirkung von Phosgen auf aromatische Sulfoharnstoffe einer näheren Untersuchung

---

[37]) Journ. Pr. Chemie 1872, 56.

[38]) Schmidt, Journ. Pr. Chemie 1872, 35.

[39]) Journ. Pr. Chemie 1872, 48.

[40]) Rathke, Ber. XI, 962.

[41]) Ber. XXIV, 1486.

unterzogen hatte, haben Freund und Wolf[42]) auch die Einwirkung von Thiophosgen auf diese Harnstoffe eingehend studirt. Will gelangte bei der Einwirkung von Phosgen auf Thiocarbanilid zu einem Körper von der Zusammensetzung

$$CS<\begin{matrix} N-C_6H_5 \\ \\ N-C_6H_5 \end{matrix}>CO$$

Carbonylthiocarbanilid. Dementsprechend erhielt Freund bei Anwendung von Thiophosgen das Thiocarbonylthiocarbanilid

$$CS<\begin{matrix} N-C_6H_5 \\ \\ N-C_6H_5 \end{matrix}>CS\,.$$

Dieser Körper bildet sich bei gewöhnlicher Temperatur. In der Wärme entstehen aus Thiophosgen und Diphenylthioharnstoff andere Verbindungen[43]), deren Constitution zur Zeit noch nicht genügend aufgeklärt ist, an deren Bildung aber die Elemente des Thiophosgens vermuthlich keinen directen Antheil haben.

Einwirkung von Phosgen und Thiophosgen auf Hydrazine.

Phenylhydrazin bildet bei der Einwirkung von Phosgen Diphenylcarbazid[44]), indem 2 Moleküle des Hydrazins unter Austritt von je einem Molekül des Amidwasserstoffs durch die Carbonylgruppe vereinigt werden. Es entsteht so die Verbindung

$$\begin{matrix} C_6H_5-NH-NH \\ \\ C_6H_5-NH-NH \end{matrix}>CO,$$

[42]) Ber. XXV, 1456.
[43]) Ber. XXV, 1458.
[44]) G. Heller, Ber. XXII, 1935; Ber. XXIV, 524c.

während die Einwirkung von Thiophosgen zur Bildung von Diphenylthiocarbazid[45]) führt.

Aus diesen Verbindungen wurden durch weitere Einwirkung von Phosgen bezw. Thiophosgen neue Körper[46]) erhalten, für deren Constitution eine Zeit lang keine befriedigende Erklärung gegeben werden konnte. Anfangs glaubte man es hier mit Derivaten des hypothetischen Carbizins zu thun zu haben, bei deren Bildung die Carbonyl- bezw. Thiocarbonylgruppe substituirend für den Wasserstoff zweier benachbarter Imidgruppen gewirkt haben sollte. Entsprechende Verbindungen glaubte man aus dem Aethylhydrazin[47])

$$CH_3CO - NH - NH_2 + COCl_2 = 2\,HCl +$$
$$+ CH_3CO\,.\,N{-}NH \; \overset{\displaystyle \vee}{} \; CO,$$

desgleichen aus dem Formylhydrazin, dem Propionylphenylhydrazin und anderen Hydrazinen[48]) erhalten zu haben.

Neuere Untersuchungen von Freund[49]) haben aber nunmehr ergeben, dass diese Anschauungen nicht der Wirklichkeit entsprechen. Die Säure- und Harnstoff-Derivate des Phenylhydrazins treten vielmehr bei der Einwirkung von Phosgen oder Thiophosgen nicht in der ihnen gewöhnlich zugeschriebenen, sondern in einer tautomeren Form in Reaction. Anstatt der bis jetzt gebräuchlichen Formel

$$C_6H_5NH - NH\,.\,COCH_3$$

---

45) G. Heller, Ber. XXIV, 525c.

46) Freund und Kuh, Ber. XXIII, 2821.

47) Freund und Goldsmith, Ber. XXI, 1241.

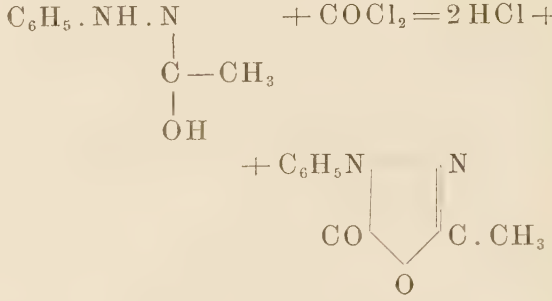
48) Freund und Goldsmith, Ber. XXI, 2456.

49) M. Freund, Ber. XXIV, 4178.

kommt danach dem Acetylphenylhydrazin unter diesen Umständen die folgende Atomgruppirung zu:

$$C_6H_5 . NH . N = C(OH) - CH_3 .$$

Dasselbe würde also in folgender Weise mit Phosgen in Reaction treten:



Diese durch Einwirkung von Phosgen bezw. Thiophosgen erhaltenen Körper leiten sich demnach von einem ringförmigen Complex

ab, dem der Name „Biazolon“ beigelegt wurde.

Die Reaction ist darauf auch an Derivaten anderer Hydrazine studirt worden. Unter anderen an denen des α-Naphtylhydrazins[50]), des β-Naphtylhydrazins[51]), des o-Tolylhydrazins[52]) und des p-Tolylhydrazins[53]).

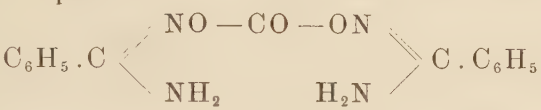
---

[50]) Schuftan, Ber. XXIV, 4183.
[51]) Hillringhaus, Ber. XXIV, 4179.
[52]) Wolf, Ber. XXIV, 4200.
[53]) Thilo, Ber. XXIV, 4194.

Einwirkung von Phosgen auf Amidoxime.

Die Amidoxime reagiren mit Phosgen in der Weise, dass 2 Moleküle des Amidoxims ihren Oximidwasserstoff an das Chlor des Phosgens abgeben und sich unter Vermittelung der so frei gewordenen Valenzen an die Carbonylgruppe anlagern.

So erhielt E. Falck[54]) aus dem Benzenylamidoxim einen Körper



den er Carbonyldibenzenylamidoxim nennt. Aus dieser Verbindung wird durch Erhitzen mit Kalilauge 1 Molekül Amidoxim abgespalten, während sich der zurückbleibende Theil der Verbindung zu dem Ringe

schliesst. Dieser Körper wurde als Benzenylimidoximcarbonyl bezeichnet. Analoge Verbindungen wurden erhalten von J. Weise[55]) aus dem Nitrobenzenylamidoxim und von O. Jakoby[56]) aus dem Capramidoxim. Das aus dem letzteren Amidoxim erhaltene Carbonyldicapramidoxim liefert jedoch, wie Jakoby angiebt, beim Behandeln mit Kalilauge kein Caprimidoximcarbonyl, sondern erleidet tiefer gehende Zersetzung.

---

[54]) Ber. XVIII, 2470; Ber. XIX, 1481.
[55]) Ber. XXII, 2423.
[56]) Ber. XIX, 1505.

Experimenteller Theil.

Einwirkung von Brom auf Amidoxime.

Die Einwirkung von Brom auf Amidoxime ist schon mehrfach zum Gegenstand der Untersuchung gemacht worden, doch war es bisher nicht gelungen, die aus diesen Reactionen resultirenden Producte näher zu charakterisiren.

Auf Veranlassung des Herrn Professor Tiemann habe ich diese Untersuchungen wieder aufgenommen und gebe im Folgenden die Resultate wieder, zu denen ich dabei gelangt bin.

Für die Untersuchungen wurde das bekannteste und am bequemsten darzustellende Amidoxim, das Benzenylamidoxim, gewählt, und zwar nahm ich die Bromirung zunächst in Benzollösung vor, indem ich bei gewöhnlicher Temperatur zu der ziemlich concentrirten Lösung des Amidoxims vorsichtig Brom tropfen liess. Es schied sich hierbei unter Gasentwicklung eine rothe amorphe Masse in reichlichen Mengen aus. Dieselbe wurde abgesaugt und zur Entfernung von freiem Brom und Amidoxim mit Benzol, Alkohol und Aether gewaschen. Sie erwies sich in der Kälte wie auch bei mässiger Wärme als sehr schwer bezw. völlig unlöslich in allen gebräuchlichen Lösungsmitteln; erst von siedendem Alkohol wurden grössere Mengen der Substanz aufgenommen. Aus dieser rothgefärbten Lösung krystallisirte nach dem Abkühlen ein Körper in prachtvollen

langen weissen Nadeln vom Schmelzpunkt 107°. Da die Mutterlauge einen starken Bromgeruch von sich gab, so war mit ziemlicher Gewissheit von vornherein anzunehmen, dass sich der rothe Bromkörper beim Erhitzen mit Alkohol zersetzt hatte, eine Vermuthung, welche durch die Analyse des weissen Productes ihre Bestätigung fand. Dasselbe enthielt danach gar kein Brom mehr.

0,2119 g Substanz gaben 0,5865 g CO_2 und 0,0884 g H_2O,

0,0971 g Substanz gaben bei 19,5° und 760 mm Barometerstand 10,9 ccm N.

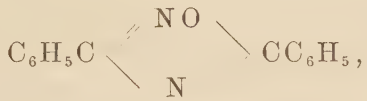
Aus diesen Resultaten wurde die Formel

$$C_{14}H_{10}N_2O$$

berechnet.

	Theorie.		Versuch.		
C_{14}	168	75,68 %	75,46	—	—
H_{10}	10	4,50 %	4,62	—	—
N_2	28	12,61 %	—	12,91	—
O	16	7,21 %	—	—	—
	222	100,00 %			

Der Körper erwies sich lediglich als Dibenzenylazoxim



welches als Endproduct mannigfacher Reactionen aus dem Benzenylamidoxim entsteht und aus diesem bereits von Tiemann-Krüger[1]) durch Einwirkung von Benzoylchlorid oder Benzoësäure, wie auch von O. Schulz[2]) durch Erhitzen mit Essigsäure dargestellt worden war.

[1]) Ber. XVII, 1696.

[2]) Ber. XVIII, 1081.

Nach diesem sah ich mich genöthigt, von einem Umkrystallisiren des rothen Bromkörpers abzusehen, und begnügte mich damit, denselben nach dem Waschen mit Benzol, Alkohol und Aether im Vacuum zu trocknen; aber auch jetzt gelang es mir nicht, bei der Analyse dieses Körpers übereinstimmende Resultate zu erlangen, welche zur Aufstellung einer Formel hätten dienen können.

Die Bromirung wurde deshalb in einem anderen Lösungsmittel, in Chloroform, versucht, doch ergab sich auch hier dieselbe rothe amorphe Masse, welche nach den erhaltenen Analysenresultaten nicht als chemisches Individuum anzusehen war.

Darauf ging ich zu sauerstoffhaltigen Lösungsmitteln über und zwar wählte ich zunächst absoluten Alkohol, in welchem sich Benzenylamidoxim leicht löst. Der Verlauf der Bromirung war hier folgender: Bei dem vorsichtigen Zutropfen von Brom zu der Amidoximlösung verschwand eine Zeit lang die Farbe des Broms stets wieder nach kurzer Zeit aus der Flüssigkeit, ein Beweis, dass thatsächlich Brom aufgenommen wurde, und zugleich schied sich in geringer Menge ein weisser Körper aus der Lösung ab. Bei weiterem Zusatz von Brom trat plötzlich eine reichliche Abscheidung von feinen rothen Nadeln ein, und auch der vorher ausgeschiedene weisse Körper wurde durch das jetzt im Ueberschuss vorhandene Brom roth gefärbt. Diese Umwandlung des bereits fest ausgeschiedenen weissen Körpers konnte natürlich nur oberflächlich vor sich gehen, und man hatte es daher in dem vermeintlichen rothen Bromproduct mit einem Gemisch eines weissen und eines rothen Körpers zu thun. Hieraus erklärten sich auch die bisher erhaltenen mangelhaften Resultate der Analyse der rothen amorphen Massen, welche beim Bromiren in Benzol und Chloroform erhalten worden waren.

Um nun die gleichzeitige Ausscheidung des farblosen und des gefärbten Productes zu verhüten, wurde in Zukunft zur Darstellung des weissen, anscheinend bromärmeren Körpers das Brom, mit dem Lösungsmittel des Amidoxims noch verdünnt, zu der concentrirten Amidoximlösung gesetzt, so lange noch die Farbe des Broms beim Umschütteln aus der Flüssigkeit verschwand; es war hierbei also stets Amidoxim im Ueberschuss vorhanden. Zur Darstellung des gefärbten Productes wurde dagegen die Amidoximlösung in Brom eingetragen, so dass also stets Brom im Ueberschuss vorhanden war, und der Bildung bromärmerer Producte vorgebeugt wurde.

Da aus Alkohol von dem weissen Körper nur verhältnissmässig geringe Mengen erhalten wurden, so versuchte ich dessen Darstellung noch in einem anderen Lösungsmittel, in Eisessig, und erzielte hiermit unter den vorher angegebenen Bedingungen eine zufriedenstellende Ausbeute. Zur Darstellung des rothen Bromproductes erwies sich die alkoholische Lösung des Amidoxims als geeigneter.

Zunächst wurde nun der weisse Körper zur Entfernung von Essigsäure, Amidoxim und etwa gebildetem Azoxim mit Alkohol und Aether gewaschen und im Vacuum getrocknet. Aus der Mutterlauge krystallisirte nach einiger Zeit ein Körper in wohlausgebildeten farblosen Prismen, welche den Schmelzpunkt 189° zeigten und sich als leicht löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Aether, Benzol und Ligroin erwiesen. Anscheinend derselbe Körper krystallisirte auch aus der Mutterlauge des rothen Bromproductes, eine Annahme, welche durch die Analyse ihre Bestätigung fand.

I. Analyse des aus der Mutterlauge des weissen Bromproductes erhaltenen Körpers:

0,2342 g Substanz lieferten 0,3315 g CO_2 und 0,0935 g H_2O,

0,2835 g Substanz lieferten bei 14,5° und 758 mm Druck 32 ccm N,

0,3286 g Substanz lieferten 0,2811 g Ag . Br.

II. Analyse des aus der Mutterlauge des rothen Bromproductes erhaltenen Körpers:

0,2537 g Substanz gaben 0,3575 g CO_2 und 0,1018 g H_2O,

0,1587 g Substanz gaben bei 17,5° und 753 mm Barometerdruck 18 ccm N,

0,3374 g Substanz gaben 0,2902 g Ag . Br.

Diese Zahlen führten in beiden Fällen zu der Formel

$$C_7H_9N_2OBr\,.$$

	Theorie.	
C_7 . . .	84	38,71 %
H_9 . . .	9	4,15 %
N_2 . . .	28	12,90 %
Br . . .	80	36,87 %
O . . .	16	7,37 %
	217	100,00 %

	Versuch					
	I.			II.		
C	38,59	—	—	38,43	—	—
H	4,44	—	—	4,45	—	—
N	—	13,14	—	—	13,06	—
Br	—	—	36,39	—	—	36,60

Hieraus und auch aus ihrem sonstigen Verhalten wurden die beiden Substanzen aus den Mutterlaugen als bromwasserstoffsaures Benzenylamidoxim erkannt. Dasselbe ist, da es sich in Benzol und Chloroform nicht löst, auch in den aus diesen beiden Lösungsmitteln erhaltenen rothen Massen enthalten, welche somit ein Gemisch von drei verschiedenen Körpern bilden. Mit dem zunächst

erhaltenen weissen Bromproduct konnte das Benzenylamidoximbromhydrat nicht identisch sein, denn dieses schmilzt bei 189°, jenes schon bei 132°.

Es wurde nunmehr zur Analyse der unbekannten Bromproducte geschritten, nachdem dieselben noch mehrere Tage lang im Vacuum getrocknet waren, doch gelang es auch jetzt noch nicht, genügend übereinstimmende Zahlen zu erhalten, welche dazu hätten dienen können, über die Zusammensetzung der Bromkörper Aufschluss zu geben.

Ich glaubte diesen Umstand ihrer grossen Unbeständigkeit zuschreiben zu sollen, denn beide, vor allen Dingen aber der rothe, gaben einen deutlich bemerkbaren Bromgeruch von sich. Bei erhöhter Temperatur war die Abgabe von Brom noch bedeutend stärker, und es verbot sich daher von vornherein, die Bromproducte in der Wärme zu trocknen oder sie aus erwärmten Lösungen umzukrystallisiren.

Es wurde nun versucht, das Brom, das die Ursache der bisherigen Misserfolge zu sein schien, wieder aus diesen Verbindungen abzuspalten, und zwar erwies sich wässeriges Ammoniak als vorzüglich hierfür geeignet. Die Abgabe von Brom war bei dem rothen Bromkörper deutlich wahrnehmbar, indem sich derselbe bereits kurze Zeit nach dem Uebergiessen mit Ammoniak bei gewöhnlicher Temperatur entfärbte. Beide Substanzen wurden der Einwirkung des Ammoniaks unter häufigem Umschütteln mehrere Stunden lang ausgesetzt, darauf mit Wasser gewaschen und unter gelindem Erwärmen in absolutem Alkohol gelöst, welcher ziemliche Mengen davon aufzunehmen vermochte. Nach dem Erkalten schieden sich aus der Flüssigkeit allmählich feine glänzende Blättchen aus, deren Menge sich auf Zusatz von Wasser beträchtlich vermehrte. Diese weissen Blättchen wurden sowohl aus dem weissen als auch aus dem rothen Bromkörper erhalten. Sie waren völlig bromfrei

und erwiesen sich als löslich in Alkohol und Chloroform, schwer löslich in Benzol und Aether, unlöslich in Wasser und Ligroïn. Bei der Analyse der aus der weissen Bromverbindung erhaltenen Substanz wurde Folgendes ermittelt:

I. 0,1791 g Substanz gaben 0,4586 g CO_2 und 0,0942 g H_2O,
0,2379 g Substanz gaben bei 13° und 756 mm Druck 36 ccm N.

Der rothe Bromkörper lieferte ein bromfreies Product von folgender Zusammensetzung:

II. 0,2365 g Substanz gaben 0,6061 g CO_2 und 0,1232 g H_2O,
0,1875 g Substanz lieferten bei 14,5° und 758 mm Druck 27,5 ccm N.

Aus diesen Zahlen wurde in beiden Fällen die Formel

$$C_{14}H_{13}N_3O$$

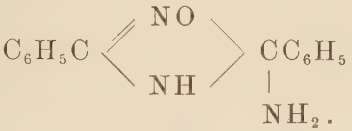
berechnet.

	Theorie.	
C_{14} . . .	168	70,20 %
H_{13} . . .	13	5,55 %
N_3 . . .	42	17,57 %
O . . .	16	6,69 %
	239	100,00 %

	Versuch			
	I.		II.	
C . . .	69,84	—	69,89	—
H . . .	5,86	—	7,79	—
N . . .	—	17,83	—	17,77

Es war damit zunächst erwiesen, dass die beiden analysirten Substanzen mit einander identisch waren. Ein Blick auf die gefundene Formel zeigte, dass in der

fraglichen Verbindung die Elemente von 2 Molekülen des Benzenylamidoxims enthalten waren, unter Abzug von 1 Molekül Hydroxylamin, bezw. dessen Elementen. Bei der Durchsicht der Litteratur zeigte es sich, dass ein Körper von dieser Zusammensetzung bereits dargestellt worden war: Stieglitz[3]) erhielt denselben bei der Einwirkung von Benzenylamidoximchlorhydrat auf Diazobenzolchlorid unter Vermittelung von Natronlauge, wie auch aus Benzenylamidoximchlorhydrat und diazobenzolsulfonsaurem Natrium. Er nennt die so erhaltene Verbindung Benzenylhydrazoximamidobenzyliden; dieselbe besitzt die folgende Constitutionsformel:



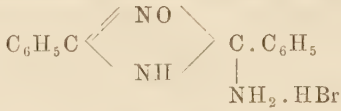
Sie schmilzt ebenfalls bei 125° wie die aus den Bromproducten erhaltene Substanz, besitzt überhaupt dieselben Eigenschaften wie diese, und ist mithin als identisch mit derselben anzusehen. Die fraglichen Bromverbindungen schienen also Bromwasserstoff- oder Brom-Additions- bezw. Substitutionsproducte des Benzenylhydrazoximamidobenzylidens zu sein.

An der Hand dieser Erfahrungen wurde die Analyse der Bromkörper wieder aufgenommen. Zur Darstellung des weissen Derivats wurde, wie gesagt, mit Eisessig verdünntes Brom tropfenweise zu einer möglichst concentrirten Lösung von Benzenylamidoxim in Eisessig gesetzt, so lange noch Entfärbung eintrat, während zur Darstellung des rothen Productes das Amidoxim, in absolutem Alkohol gelöst, in Brom getropft wurde. In beiden Fällen muss durch fortwährendes Umschütteln

[3]) Ber. XXII, 3148.

für eine stete Mischung der Reactionsflüssigkeiten Sorge getragen werden; auch ist einem Erwärmen des Reactionsgemisches, das besonders beim Bromiren in Alkohol eintritt, durch geeignete Kühlvorrichtungen vorzubeugen. Um die Körper vor dem Verlust an Brom zu bewahren, ist ein übermässig langes Waschen derselben zu vermeiden, auch dürfen dieselben nicht zu lange im Vacuum liegen.

Bromwasserstoffsaures Benzenylhydrazoximamidobenzyliden.



Der weisse Bromkörper wurde auf der Saugpumpe zur Entfernung von freiem Amidoxim und etwa gebildetem Azoxim mit Alkohol und Aether gewaschen und nachdem der Aether verdunstet war, einige Zeit im Vacuum getrocknet. Die Analyse ergab nunmehr Folgendes:

0,2379 g Substanz lieferten 0,4564 g CO_2 und 0,0984 g H_2O,

0,1615 g Substanz lieferten bei 14° und 753 mm Druck 18,5 ccm N,

0,1937 g Substanz lieferten 0,1151 g AgBr.

Die hieraus berechneten Procentzahlen führten zur Aufstellung der Formel

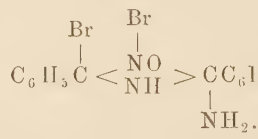
$$C_{14}H_{14}N_3OBr.$$

	Theorie.		Versuch.		
C_{14}	168	52,50%	52,33	—	—
H_{14}	14	4,37%	4,59	—	—
N_3	42	13,13%	—	13,39	—
O	16	5,00%	—	—	—
Br	80	25,00%	—	—	25,24
	320	100,00%			

Danach stellt sich der weisse Bromkörper, der als ein krystallinisches Pulver aus der Reaction erhalten wurde, als ein Bromhydrat des Benzenylhydrazoximamidobenzylidens dar. Er schmilzt bei 132° und ist in der Kälte wenig löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Benzol, Chloroform und Aether. Bei einer Temperatur von etwa 50° vermag Alkohol etwas grössere Mengen von dem Körper aufzunehmen, doch gelang es nicht, denselben unzersetzt wieder aus der Lösung zu erhalten; vielmehr krystallisirte aus derselben nach einiger Zeit Benzenylhydrazoximamidobenzylidenbromhydrat, das stark mit Dibenzylazoxim verunreinigt war. Kocht man die alkoholische Lösung einmal auf, so wird der weisse Bromkörper sogleich vollständig in Azoxim umgewandelt, welches sofort nach dem Erkalten in den bekannten langen weissen Nadeln auskrystallisirt. Diese Umsetzung entspricht auch der von Stieglitz[4]) gemachten Beobachtung, dass das Benzenylhydrazoximamidobenzyliden beim Erhitzen mit verdünnten Säuren, hier Bromwasserstoffsäure, Dibenzenylazoxim bildet. In der unter mässigem Erwärmen hergestellten alkoholischen Lösung kann man das Benzenylhydrazoximamidobenzylidenbromhydrat in den weiter unten beschriebenen rothen Bromkörper überführen, welcher sofort in rothen Nadeln ausfällt. Beim Erhitzen des Bromhydrats mit Wasser oder wässerigen Alkalien scheidet sich ein Oel ab, und der zugleich auftretende Geruch nach Benzonitril zeigt an, dass eine tiefergehende Zersetzung des Körpers stattgefunden hat. Bei gewöhnlicher Temperatur dagegen entziehen wässerige Alkalien, insbesondere Ammoniak, der Verbindung nur den Bromwasserstoff und führen dieselbe so in freies Benzenylhydrazoximamidobenzyliden über.

[4]) Ber. XXII, 3148.

Bromwasserstoffsaures Benzenylhydrazoximamidobenzylidendibromid.



Die Zusammensetzung dieses Körpers, welcher genau wie das weisse Bromproduct für die Analyse vorbereitet wurde, stellte sich folgendermaassen dar:

0,1028 g Substanz ergaben 0,1330 g CO_2 und 0,0297 g H_2O,

0,1213 g Substanz ergaben bei 14,5° und 764 mm Druck 9 ccm N,

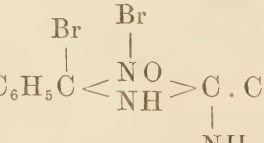
0,3454 g Substanz ergaben 0,4018 g AgBr.

Die sich hieraus ergebende Zusammensetzung führte zur Aufstellung der Formel

$$C_{14}H_{14}N_3OBr_3.$$

	Theorie.		Versuch.		
C_{14}	168	35,00%	35,31	—	—
H_{14}	14	2,92%	3,21	—	—
N_3	42	8,75%	—	8,79	—
O	16	3,33%	—	—	—
Br_3	240	50,00%	—	—	49,48
	480	100,00%			

Das rothe Bromderivat ist also ein Benzenylhydrazoximamidobenzylidenbromhydrat, welches noch 2 Atome Brom addirt hat, die jedenfalls ihren Sitz an der Stelle der doppelten Bindung haben, sodass sich die Formel dieses Körpers folgendermaassen gestaltet:



Dieses Dibromid, welches in deutlich erkennbaren rothen Nadeln krystallisirt, ist sehr wenig löslich in Alkohol und Benzol, unlöslich in allen anderen gebräuchlichen Lösungsmitteln. Sein Schmelzpunkt liegt bei 132°. Bei längerem Liegen an der Luft entfärbt es sich allmählich unter Bromabgabe, die durch eine Steigerung der Temperatur sehr beschleunigt wird. Ein Trocknen der Substanz im Trockenschrank verbietet sich somit von selbst.

Uebergiesst man das Dibromid mit alkoholischer Amidoximlösung, so wird das erstere nach und nach entfärbt. Dieser Vorgang beruht offenbar darauf, dass die beiden addirten Bromatome unter Zurückbildung von Benzenylhydrazoximamidobenzylidenbromhydrat an das Amidoxim abgegeben werden, welches hierdurch dann ebenfalls in Benzenylhydrazoximamidobenzylidenbromhydrat umgewandelt wird. Die Umsetzung verläuft jedoch nicht so glatt, dass die hieraus resultirenden Producte einer näheren Untersuchung hätten unterzogen werden können.

Beim Kochen mit Alkohol geht das Dibromid in Dibenzenylazoxim über und erleidet, ebenso wie der weisse Bromkörper, durch Erhitzen mit Wasser oder wässerigen Alkalien völlige Zersetzung. In der Kälte wird aus demselben bei der Einwirkung von Ammoniak Benzenylhydrazoximamidobenzyliden gebildet.

Bei der Analyse des bromwasserstoffsauren Benzenylhydrazoximamidobenzylidendibromids war besonders die Bestimmung des Broms, welche in Bezug auf Genauigkeit anfangs viel zu wünschen übrig liess. Es wäre wohl denkbar, dass hier das äusserst locker gebundene Brom sich im Einschlussrohr wie freies Brom verhält und unter dem Einfluss der Salpetersäure zu Bromsäure oxydirt wird, deren Silbersalz löslich ist und sich daher der Untersuchung entziehen könnte.

Es wurde deshalb versucht, die Brombestimmung auf andere Weise auszuführen und zwar durch Erwärmen des Bromkörpers mit fein gepulvertem Zink in Alkohol. In der That wurde dabei alles Brom an Zink gebunden und konnte nun durch Silbernitrat bequem bestimmt werden.

Die Entstehung der beiden Bromproducte erklärt sich nach einem Blick auf die Constitutionsformeln durch Zusammentritt zweier Moleküle Benzenylamidoxim unter Austritt von 1 Molekül Hydroxylamin bezw. dessen Elementen. Freies oder an Halogen gebundenes Hydroxylamin war in den Mutterlaugen nicht nachzuweisen, wohl aber Zersetzungsproducte desselben. Es ist dies auch ganz erklärlich, denn da bei der Darstellung der Bromderivate fortwährend freies Brom in der Lösung vorhanden ist, so wird das Hydroxylamin sofort, nachdem es in Freiheit getreten ist, nach der Gleichung

$$2\,NH_2OH + 4\,Br = N_2O + H_2O + 4\,HBr$$

zersetzt. Die hierbei frei werdende Bromwasserstoffsäure ist es, welche das Bromhydrat des Benzenylhydrazoximamidobenzylidens bildet, ebenso wie das bromwasserstoffsaure Benzenylamidoxim, in welchem die Hälfte des angewandten Amidoxims für die Reaction verloren geht. Das Stickoxydul bewirkt die bei der Reaction beobachtete Gasentwickelung.

Die Entstehung des Benzenylhydrazoximamidobenzylidenbromhydrats ist somit durch folgende Gleichung zu veranschaulichen:

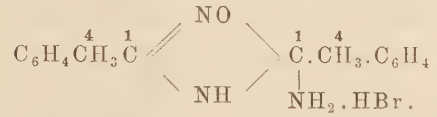
$$6\,C_6H_5C\begin{cases}NOH\\NH_2\end{cases} + 4Br =$$

$$= C_6H_5C\begin{cases}NO\\NH\end{cases}CC_6H_5 \quad + \quad NH_2\,.\,HBr$$

$$+ 2\,C_6H_5C\begin{cases} NOH \\ NH_2.HBr \end{cases} + N_2O + H_2O\,.$$

Zur Bildung des Dibromids dieser Verbindung hat man dann noch 2 Atome Brom in die Gleichung einzuführen.

Bromwasserstoffsaures p-Homobenzenylhydrazoximamido-p-homobenzyliden.



Um die im Vorstehenden beschriebenen Reactionen auf ihre allgemeine Gültigkeit zu prüfen, wurde auch ein Homologes des Benzenylamidoxims, das p-Homobenzenylamidoxim, der Bromirung unterworfen. Dasselbe wurde nach der Vorschrift von Schubart[5]) dargestellt.

Das Amidoxim wurde in Eisessig gelöst und zu dieser Lösung mit Eisessig verdünntes Brom getropft, so lange noch die Farbe des Broms nach dem Umschütteln wieder verschwand. Das weisse Bromproduct schied sich hierbei als undeutlich krystallinisches Pulver ab; dasselbe wurde auf der Saugpumpe mit Alkohol und Aether gewaschen und darauf im Vacuum getrocknet. Darauf wurde Folgendes über die Zusammensetzung des Körpers ermittelt:

0,2863 g Substanz gaben 0,5769 g CO_2 und 0,1417 g H_2O,

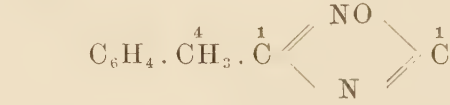
0,2228 g Substanz gaben bei 18° und 739 mm Druck 24,5 ccm N,

0,2527 g Substanz gaben 0,1384 g AgBr.

[5]) Ber. XXII, 2437.

	Theorie.		Versuch.		
C_{16}	192	55,17 %	54,95	—	—
H_{18}	18	5,17 %	5,47	—	—
N_3	42	12,07 %	—	12,41	—
O	16	4,60 %	—	—	—
Br	80	22,90 %	—	—	23,31
	348	100,00 %			

Derselbe entspricht mithin dem aus dem Benzenylamidoxim erhaltenen Benzenylhydrazoximamidobenzylidenbromhydrat. Er schmilzt bei 138°, ist wenig löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Aether, Benzol und Chloroform. Beim Kochen mit Alkohol spaltet er Bromammonium ab und geht in das Di-p-homobenzenylazoxim



über, welches bereits von Schubart[5]) durch Erhitzen des p-Homobenzenylamidoxims mit Eisessig erhalten worden war. Es krystallisirt in langen Nadeln und schmilzt bei 135°.

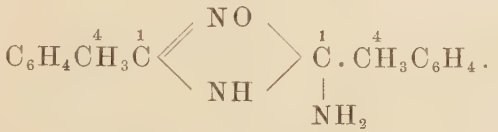
Dasselbe wurde zur Feststellung seiner Identität auch noch analysirt.

0,2033 g Substanz gaben 0,5703 g CO_2 und 0,1072 g H_2O,

0,1628 g Substanz gaben bei 13° und 756 mm Druck 16,4 ccm N.

	Theorie.		Versuch.	
C_{16}	192	76,80 %	76,49	—
H_{14}	14	5,60 %	5,85	—
N_2	28	11,20 %	—	11,52
O	16	6,40 %	—	—
	250	100,00 %		

Beim Erhitzen des p-Homobenzenylhydrazoximamido-p-homobenzylidenbromhydrats mit Wasser oder wässerigen Alkalien bildeten sich Tolunitril und andere Zersetzungsproducte. In der Kälte dagegen wirkte wässeriges Ammoniak genau so wie auf die Bromproducte der normalen Reihe. Das auf diese Weise erhaltene p-Homobenzenylhydrazoximamido-p-homobenzyliden schmilzt bei 125°.



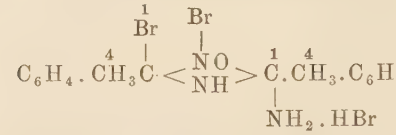
Es ist in der Wärme leicht löslich in Chloroform, aus welchem es durch Ligroïn als schneeweisses Krystallpulver wieder ausgefällt wird, löslich auch in Alkohol und Aether, unlöslich in Ligroïn und Wasser. Die Analyse lieferte die erwarteten Zahlen:

0,1328 g Substanz gaben 0,3495 g CO_2 und 0,0793 g H_2O,

0,1789 g Substanz gaben bei 17° und 745 mm Druck 24,75 ccm N.

	Theorie.		Versuch.	
C_{16}	192	71,91%	71,76	—
H_{17}	17	6,37%	6,63	—
N_3	42	15,73%	—	15,82
O	16	5,99%	—	—
	267	100,00%		

Bromwasserstoffsaures p-Homobenzenylhydrazoximamido-p-homobenzylidendibromid.



Beim Eintragen der Amidoximlösung in Brom schied sich ein orangegelbes, krystallinisches Pulver ab, welches in derselben Weise für die Analyse vorbereitet wurde wie das weisse Bromproduct. Die Analyse charakterisirte die Verbindung als dibromirtes p-Homobenzenylhydrazoximamido-p-homobenzylidenbromhydrat.

0,3765 g Substanz lieferten 0,5170 g CO_2 und 0,1296 g H_2O,

0,4084 g Substanz lieferten bei 12° und 751 mm Druck 29 ccm N,

0,1036 g Substanz lieferten 0,1150 g AgBr.

	Theorie.		Versuch.		
C_{16}	192	37,80%	37,45	—	—
H_{18}	18	3,54%	3,82	—	—
N_3	42	8,27%	—	8,34	—
O	16	3,15%	—	—	—
Br_3	240	47,24%	—	—	47,49
	508	100,00%			

Der orangefarbene Bromkörper schmilzt bei 135° und ist unlöslich in Wasser, Aether und Ligroïn. In Alkohol löst er sich leichter als das rothe Bromproduct der normalen Reihe, weshalb man für seine Darstellung das p-Homobenzenylamidoxim besser in Eisessig löst anstatt in Alkohol, damit auch das Reactionsproduct sogleich ausfällt. Die Löslichkeit des Körpers kann jedoch keineswegs zum Umkrystallisiren desselben benutzt werden, denn bei gewöhnlicher Temperatur ist dieselbe

nicht gerade bedeutend; ausserdem vermag die Verbindung in Lösung das Brom nicht festzuhalten. Ein Theil desselben bleibt im freien Zustande gelöst, und es krystallisiren stets bromärmere Producte aus der Flüssigkeit. Kochen in alkoholischer Lösung führt das Dibromid in Di-p-homobenzenylazoxim über, während Wasser und wässerige Alkalien noch energischer zersetzend einwirken. In der Kälte mit Ammoniak behandelt, lieferte der orangefarbene Bromkörper p-Homobenzenylhydrazoximamido-p-homobenzyliden.

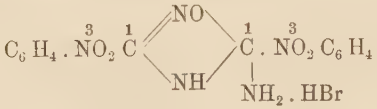
0,0796 g Substanz lieferten 0,2092 g CO_2 und 0,0481 g H_2O,

0,1324 g Substanz lieferten bei 13° und 768 mm Druck 18 ccm N.

	Theorie.		Versuch.	
C_{16}	192	71,91 %	71,73	—
H_{17}	17	6,37 %	6,64	—
N_3	42	15,73 %	—	15,97
O	16	5,99 %	—	—
	267	100,00 %		

Aus den Mutterlaugen der beiden Bromderivate des p-Homobenzenylamidoxims krystallisirte in grossen Mengen bromwasserstoffsaures p-Homobenzenylamidoxim, welches bei 192° schmilzt.

Bromwasserstoffsaures m-Nitrobenzenylhydrazoximamido-m-nitrobenzyliden.



Ein nitrirtes Amidoxim, das m-Nitrobenzenylamidoxim, lieferte beim Bromiren ganz analoge Producte.

Dasselbe wurde nach der Vorschrift von Schöpff[6]) dargestellt; es muss jedoch hierbei bemerkt werden, dass es durchaus nicht erforderlich ist, bei der Darstellung des Amidoxims die Temperatur bis auf 100° zu treiben, wie es die Vorschrift in den „Berichten" verlangt. Es wurden vielmehr bei einer Temperatur zwischen 60 und 70° recht gute Ausbeuten erzielt, auf jeden Fall weit besser als bei 100°, denn es ist immer Gefahr vorhanden, dass bei einer solchen Temperatur der Verschluss der Druckflaschen den Dienst versagt und Hydroxylamin entweichen lässt.

Das m-Nitrobenzenylamidoxim wurde in Eisessig gelöst, welcher schon bei gewöhnlicher Temperatur ausserordentliche Mengen davon aufzunehmen vermag. Auf Zusatz von mit Eisessig verdünntem Brom zu dieser Lösung schied sich das erwartete Bromhydrat als weisses amorphes Pulver aus. Die Ausbeute war sehr gering. Mit dem Zusatz von Brom muss bei der Herstellung dieses Productes äusserst vorsichtig vorgegangen werden, denn der geringste Ueberschuss an Brom, der schon sehr leicht in Folge ungenügender Mischung der Reactionsflüssigkeiten auftreten kann, färbt die gesammte ausgeschiedene weisse Masse oberflächlich orangegelb und macht sie so für die Analyse untauglich.

Die Analyse des mit Alkohol und Aether gewaschenen und im Vacuum getrockneten, weissen Körpers führte zu folgenden Resultaten:

0,2113 g Substanz gaben 0,3149 g CO_2 und 0,0600 g H_2O,

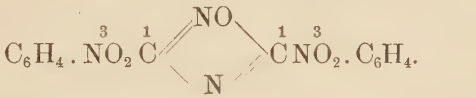
0,1644 g Substanz gaben bei 19° und 762 mm Druck 24 ccm N,

0,2133 g Substanz gaben 0,0966 g Ag Br.

[6]) Ber. XVIII, 1063.

	Theorie.		Versuch.		
C_{14}	168	40,98 %	40,65	—	—
H_{12}	12	2,93 %	3,17	—	—
N_5	70	17,07 %	—	16,90	—
O_5	80	19,51 %	—	—	—
Br	80	19,51 %	—	—	19,26
	410	100,00 %			

Es lag also das erwartete m-Nitrobenzenylhydrazoxim-amido-m-nitrobenzylidenbromhydrat vor. Dasselbe ist ziemlich leicht löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Aether, Benzol und Chloroform. Es schmilzt bei 158° und zwar unter Zersetzung, wie alle hier beschriebenen Bromproducte. Erhitzen in Alkohol führte ganz analog den vorher gemachten Beobachtungen zu Di-m-Nitrobenzenylazoxim



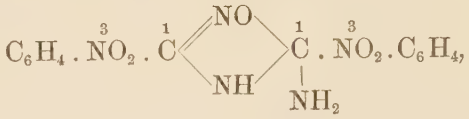
Dasselbe schmilzt bei 138° und ist löslich in Alkohol, aus welchem es in mikroskopischen Nadeln krystallisirt, schwer löslich in Aether, Benzol und Chloroform, leicht löslich dagegen in heissem Eisessig, welcher es in langen Nadeln wieder ausscheidet. Die Substanz wurde durch die Analyse identificirt.

0,1796 g Substanz gaben 0,3526 g CO_2 und 0,0445 g H_2O,

0,2438 g Substanz gaben bei 16,5° und 755 mm Druck 38,5 ccm N.

	Theorie.		Versuch.	
C_{14}	168	53,85 %	53,56	—
H_8	8	2,56 %	2,74	—
N_4	56	17,95 %	—	18,31
O_5	80	25,64 %	—	—
	312	100,00 %		

Erhitzen mit Wasser und wässerigen Alkalien zerstört das m-Nitrobenzenylhydrazoximamido-m-nitrobenzylidenbromhydrat vollständig. In der Kälte mit Ammoniak behandelt, liefert dasselbe freies m-Nitrobenzenylhydrazoximamido-m-nitrobenzyliden,



welches als schwach gelblich gefärbte amorphe Masse aus der Reaction erhalten wird. Dasselbe ist ebenso, wie das von Stieglitz[7]) erhaltene p-Nitrobenzenylhydrazoximamido-p-benzyliden, nahezu unlöslich in allen indifferenten Lösungsmitteln. Es wurde zur Vorbereitung für die Analyse mit Wasser, Alkohol und Aether gewaschen und zeigte nach dem Trocknen über Schwefelsäure den Schmelzpunkt 151°.

Die Analyse ergab, dass der Körper auch ohne Umkrystallisiren im reinen Zustande zu erhalten ist.

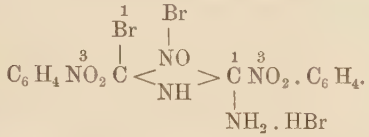
0,2029 g Substanz lieferten 0,3781 g CO_2 und 0,0676 g H_2O,

0,2955 g Substanz lieferten bei 14° und 749 mm Druck 54 ccm N.

	Theorie.		Versuch.	
C_{14}	168	51,07 %	50,91	—
H_{11}	11	3,34 %	3,69	—
N_5	70	21,28 %	—	21,25
O_5	80	24,31 %	—	—
	329	100,00 %		

[7]) Ber. XXII, 3157.

Bromwasserstoffsaures m-Nitrobenzenylhydrazoximamido-m-Nitrobenzylidendibromid.



Dieser Körper, zu dessen Darstellung man das Amidoxim ebenfalls am vortheilhaftesten in Eisessig löst, bildet ein orangegelbes Pulver von etwas hellerer Farbe als das orangegelbe Product des p-Homobenzenyl-amidoxims.

Die Analyse des Körpers führte zu der erwarteten Formel

$$C_{14}H_{12}N_5O_5Br_3.$$

0,2239 g Substanz gaben 0,2417 g CO_2 und 0,0481 g H_2O,
0,2008 g gaben bei 14° und 764,5 mm Druck 21,5 ccm N,
0,1416 g Substanz gaben 0,1396 g Ag Br.

		Theorie.	Versuch.		
C_{14}	168	29,47 %	29,39	—	—
H_{12}	12	2,10 %	2,37	—	—
N_5	70	12,28 %	—	12,23	—
O_5	80	14,04 %	—	—	—
Br_3	240	42,11 %	—	—	41,95
	570	100,00 %			

Der Schmelzpunkt dieses Körpers liegt bei 142°. Alkohol vermag denselben in geringer Menge zu lösen, in Aether, Benzol, Chloroform und Wasser ist er dagegen völlig unlöslich. Beim Erhitzen mit Alkohol liefert er Di-m-Nitrobenzenylazoxim und zerfällt vollständig beim Erhitzen mit Wasser oder wässerigen Alkalien.

Bei gewöhnlicher Temperatur wurde aus der Verbindung mittels wässerigen Ammoniaks das oben beschriebene m-Nitrobenzenylhydrazoximamido-m-nitrobenzyliden erhalten.

Elementaranalyse:

0,3095 g Substanz gaben 0,5766 g CO_2 und 0,0978 g H_2O,

0,2383 g Substanz gaben bei 14° und 757 mm Druck 43,5 ccm N.

	Theorie.		Versuch.	
C_{14}	168	51,07 %	50,82	—
H_{11}	11	3,34 %	3,51	—
N_5	70	21,28 %	—	21,46
O_5	80	24,31 %	—	—
	329	100,00 %		

Das aus den Mutterlaugen des weissen und des gelben Bromproductes krystallisirte bromwasserstoffsaure m-Nitrobenzenylamidoxim schmilzt bei 198°.

Einwirkung von Chlor und Jod auf Amidoxime.

Nachdem die Einwirkung des Broms auf Amidoxime klargestellt war, habe ich auch Chlor auf dieselben einwirken lassen und habe damit im Wesentlichen dieselben Resultate erzielt wie mit Brom.

Die Chlorirung wurde in 3 verschiedenen Lösungsmitteln vorgenommen, doch erwies sich schliesslich Eisessig auch hier am zweckdienlichsten. Von einem Auflösen der Amidoxime zunächst in Alkohol musste abgesehen werden, denn hier führte die Einwirkung des Chlors fast ausschliesslich direct zu Azoximen. Benzol oder andere sauerstofffreie Lösungsmittel konnten nur für das Benzenylamidoxim in Betracht kommen, denn

nur von diesem vermögen dieselben in der Kälte einigermaassen ausreichende Mengen gelöst zu halten.

Am besten war das p-Homobenzenylamidoxim für die Untersuchungen geeignet. Beim Einleiten von trockenem Chlorgas in die concentrirte Lösung dieses Amidoxims in Eisessig fiel ein weisses krystallinisches Pulver aus, welches genau wie die Bromkörper für die Analyse vorbereitet wurde.

Die Analyse bestätigte die Annahme, dass das Chlor dem Brom analog gewirkt hatte.

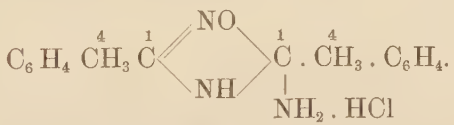
0,2937 g Substanz lieferten 0,6779 g CO_2 und 0,1612 g H_2O,

0,3200 g Substanz lieferten bei 16° und 764 mm Druck 37,5 ccm N,

0,1938 g Substanz lieferten 0,0942 g Ag Cl.

	Theorie.		Versuch.		
C_{16}	192	63,26 %	62,95	—	—
H_{18}	18	5,93 %	6,09	—	—
N_3	42	13,84 %	—	13,76	—
O	16	5,27 %	—	—	—
Cl	35,5	11,70 %	—	—	12,02
	303,5	100,00 %			

Der Körper war mithin p-Homobenzenylhydrazoximamido-p-homobenzylidenchlorhydrat



Dasselbe schmilzt bei 130° und ist löslich in Wasser, schwer löslich in Alkohol, unlöslich in Aether, Benzol und Chloroform. Beim Erhitzen mit Alkohol wird es in Di-p-homobenzenylazoxim umgewandelt.

m-Nitrobenzenylamidoxim in Eisessig chlorirt, lie-

ferte ein Chlorderivat von demselben Schmelzpunkt wie das entsprechende Bromproduct, nämlich 158°.

Das Chlor wirkt also auf Amidoxime ganz ähnlich wie das Brom, doch ist seine Einwirkung in gewissen Lösungsmitteln energischer als die des Broms. Chloradditionsproducte, welche den gefärbten Bromverbindungen entsprechen würden, vermag Chlor, auch bei längerer Einwirkung, nicht zu bilden.

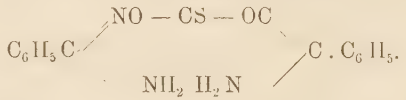
Eine Reaction zwischen Jod und Amidoximen war in keinem Lösungsmittel, weder in der Kälte, noch in der Wärme, zu constatiren.

Einwirkung von Thiophosgen auf Amidoxime.

Nachdem E. Falck[8]) die Einwirkung von Phosgen auf Amidoxime klargestellt hatte, war es von Interesse, auch die Reactionen zwischen Thiophosgen und Amidoximen zu studiren. Ich habe gefunden, dass die hierbei gebildeten Producte den durch Einwirkung von Phosgen erhaltenen ganz analog sind.

Bei der Darstellung der Thiophosgenderivate wurden im Wesentlichen die Vorschriften von Falck[8]) innegehalten.

Thiocarbonyldibenzenylamidoxim.



Zu einer kalten Auflösung von Benzenylamidoxim in Benzol wurde Thiophosgen so lange tropfenweise hinzugesetzt, bis die Farbe und der Geruch des letzteren beim Umschütteln nicht mehr aus der Flüssigkeit verschwand. Es schied sich hierbei eine weisse amorphe

[8]) Ber. XVIII, 2470.

Substanz ab, die sich beim Umrühren zu einer klebrigen Masse zusammenballte. Nach kurzer Zeit jedoch wurde dieselbe hart, so dass man sie im Mörser fein zerreiben und dann von Neuem der Einwirkung des Thiophosgens aussetzen konnte. Es ist dies unbedingt erforderlich, damit nicht etwa noch unzersetztes Amidoxim in dem Endproduct eingeschlossen bleibt.

Da man ausserordentlich grosse Mengen Benzol gebraucht, um das Amidoxim in der Kälte in Lösung zu halten, so wurde versucht, dasselbe, nur in Benzol suspendirt, an der Reaction theilnehmen zu lassen, und wurden auch hiermit, wie es bei der grossen Reactionsfähigkeit des Amidoxims zu erwarten war, dieselben Erfolge erzielt wie mit gelöstem Amidoxim. Es empfiehlt sich, bei dieser Reaction die Temperatur auf einer möglichst niedrigen Stufe zu halten, damit die sich bildende zähe Masse möglichst bald erstarrt.

Die aus der von überschüssigem Thiophosgen rothgefärbten Flüssigkeit abgeschiedene, weisse Substanz wurde durch Waschen mit Benzol von anhaftendem Thiophosgen befreit und durch Absaugen und Ausbreiten auf Fliesspapier getrocknet. Sodann wurde dieselbe behufs Reinigung von salzsaurem Benzenylamidoxim, welches sich analog den von Falck gemachten Beobachtungen auch hier gebildet haben musste, mit Wasser schwach erwärmt und auf dem Filter so lange mit warmem Wasser gewaschen, bis in dem Filtrat kein Chlor mehr nachzuweisen war. Stärkeres Erhitzen oder gar Kochen der Substanz mit Wasser ist sorgfältig zu vermeiden, da dieselbe hierdurch sofort Zersetzung erleidet. Behufs weiterer Reinigung wurde der so erhaltene Körper in Alkohol gelöst, welcher schon bei gewöhnlicher Temperatur reichliche Mengen davon aufzunehmen vermochte, doch zeigte es sich bereits nach 24 Stunden, dass sich, bevor noch die Substanz wieder auskrystallisirte, Schwefel

aus der Lösung abschied; ein Zeichen, dass sich die Verbindung nicht längere Zeit unzersetzt in Lösung zu erhalten vermag. Auch beim Fällen derselben mit Wasser aus der frisch bereiteten alkoholischen Lösung wurde kein einheitliches Product erhalten. Somit musste die Reinigung der Substanz auf das Waschen derselben mit Benzol und Wasser beschränkt bleiben, auch verbot es sich, wegen ihrer leichten Zersetzlichkeit, dieselbe bei 100° zu trocknen.

In Folge dieser grossen Unbeständigkeit ist es auch schwer, den Schmelzpunkt des Körpers scharf anzugeben. Derselbe liegt bei etwa 96°. Je nachdem man nun die Substanz schnell oder langsam erhitzt, wird man ihren Schmelzpunkt höher oder niedriger annehmen können.

Die Analyse bestätigte die Annahme, dass die Einwirkung des Thiophosgens der des Phosgens entsprechend verlaufen war.

0,1690 g Substanz gaben 0,3547 g CO_2 und 0,0723 g H_2O,

0,1873 g Substanz gaben bei 19° und 754 mm Druck 29,5 ccm N,

0,1480 g Substanz gaben 0,1131 g $BaSO_4$.

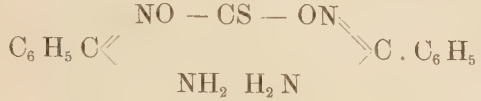
	Theorie.		Versuch.		
C_{15}	180	57,33 %	57,28	—	—
H_{14}	14	4,46 %	4,75	—	—
N_4	56	17,83 %	—	18,04	—
O_2	32	10,19 %	—	—	—
S	32	10,19 %	—	—	10,47
	314	100,00 %			

Der Körper hat also die erwartete Zusammensetzung

$$C_{15}H_{14}N_4O_2S$$

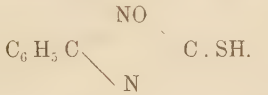
und enthält somit die Elemente zweier Molecüle Benzenylamidoxim vereinigt durch die Gruppe CS unter Aus-

tritt von 2 Molecülen Salzsäure. Derselbe besitzt also die folgende Atomgruppirung



und ist somit als Thiocarbonyldibenzenylamidoxim zu bezeichnen. Die Verbindung ist löslich in Alkohol und Aether, unlöslich in Benzol, Chloroform, Schwefelkohlenstoff, Ligroïn und Wasser. Dieselbe zeigt neutrale Eigenschaften, ein Beweis, dass in den beiden Amidoximresten, welche sie enthält, in der That der Wasserstoff der Oximidgruppen ersetzt ist.

Benzenylazoximthiocarbinol.



Eine bemerkenswerthe Veränderung erleidet das Thiocarbonyldibenzenylamidoxim, wenn man es mit Kalilauge kurze Zeit erhitzt. Es geht hierbei in Lösung, und auf Zusatz von Salzsäure fällt aus der Lösung eine Substanz in feinen weissen Nadeln aus. Es empfiehlt sich, die alkalische Lösung stark abzukühlen, um einer übermässigen Steigerung der Temperatur in der Flüssigkeit beim Uebersättigen derselben mit Salzsäure vorzubeugen. Lässt man diese Vorsicht ausser Acht, so tritt, sobald Salzsäure im Ueberschuss vorhanden ist, eine Zersetzung des Körpers ein, welche sich durch den Geruch nach Schwefelwasserstoff und die Ausscheidung von Schwefel und missfarbenen Schmieren zu erkennen giebt.

Das weisse Product wurde mit Wasser gewaschen und dann unter schwachem Erwärmen in absolutem Alkohol gelöst, aus welchem durch Wasser weisse, fest in einander verfilzte Nadeln ausgefällt wurden. Die-

selben zeigten nach dem Trocknen den Schmelzpunkt 131°, doch muss auch hier bemerkt werden, dass man denselben je nach der Art des Erhitzens in gewissen Grenzen variiren kann.

Die Analyse des Körpers führte zur Aufstellung der Formel

$$C_8H_6N_2OS.$$

0,1703 g Substanz gaben 0,3349 g CO_2 und 0,0548 g H_2O,
0,0770 g Substanz gaben bei 20° und 757 mm Druck 10,75 ccm N,
0,2108 g Substanz gaben 0,2800 g $BaSO_4$.

	Theorie.		Versuch.		
C_8	96	53,93%	53,61	—	—
H_6	6	3,37%	3,57	—	—
N_2	28	15,73%	—	15,98	—
O	16	8,99%	—	—	—
S	32	17,98%	—	—	18,21
	178	100,00%			

Es ging daraus hervor, dass sich unter dem Einfluss des Alkalis 1 Molekül Benzenylamidoxim aus dem Thiocarbonyldibenzenylamidoxim abgespalten hatte, während der zurückbleibende Rest, der vermuthlich den Ring

bildete, zunächst als Kaliumverbindung in der Lösung verblieb, und aus dieser dann durch Salzsäure in Freiheit gesetzt wurde.

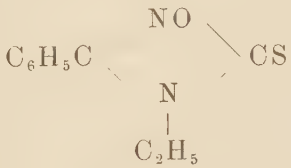
Der Körper besitzt stark saure Eigenschaften, löst sich also unverändert in Alkalilaugen auf und wird durch Säuren wieder ausgefällt. In Alkohol, Chloroform

und Aether ist er sehr leicht löslich, löslich auch in Benzol und nahezu unlöslich in Wasser.

Bezüglich des analogen, aus dem Carbonyldibenzenylamidoxim mittels Kalilauge erhaltenen Körpers hatte bereits Falck[8]) die Vermuthung ausgesprochen, dass der Imidwasserstoff vielleicht seinen Platz im Molekül geändert und sich an die Carbonylgruppe angelagert haben könnte; nähere Untersuchungen[9]) hatten dann aber ergeben, dass diese Annahme für die betreffende Verbindung nicht zutreffend war.

Trotzdem war es nicht ausgeschlossen, dass in dem entsprechenden schwefelhaltigen Körper gleichwohl eine Atomwanderung in der angedeuteten Weise stattgefunden haben könnte; und in der That gelingt es leicht, die SH-Gruppe in dem Körper nachzuweisen.

Zu diesem Zwecke wurde eine bestimmte Menge der Substanz in absolutem Alkohol aufgelöst, in welchem vorher die berechnete Menge Natrium gelöst war; darauf wurde die einem Molekül der Substanz entsprechende Menge Jodäthyl hinzugefügt. Es befand sich jetzt in der Lösung entweder die Verbindung



oder

Um hierüber Gewissheit zu erlangen, wurde die Lösung mit Kalilauge erhitzt, wodurch in dem einen

[8]) Ber. XVIII, 2469.

[9]) Ber. XIX, 1481.

Falle Aethylamin, im anderen Falle die Kaliumverbindung des Aethylmercaptans abgespalten werden musste. Aethylamin war nicht nachzuweisen, dagegen machte sich das Mercaptan schon jetzt durch seinen betäubenden Geruch bemerkbar. Nach dem Uebersättigen der alkalischen Lösung mit Salzsäure wurde das Aethylmercaptan in Freiheit gesetzt und konnte nunmehr durch schwaches Erwärmen der Flüssigkeit abdestillirt und in Alkohol gelöst werden. Diese alkoholische Lösung wurde am Rückflusskühler mit Quecksilberoxyd erhitzt und dann noch heiss von überschüssigem Quecksilberoxyd abfiltrirt. Beim Erkalten krystallisirte aus dem Filtrat das Quecksilberäthylmercaptid in den bekannten glänzenden Blättchen und wurde durch den Schmelzpunkt identificirt.

Der fraglichen Substanz kommt demnach die Formel

$$C_6H_5C\left\langle\begin{matrix} NO \\ \\ N \end{matrix}\right\rangle C.SH$$

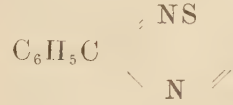
zu, und ist dieselbe somit als Benzenylazoximthiocarbinol oder als Benzenylazoximcarbosulfhydrat zu bezeichnen.

Um etwaigen Zweifeln über die Grösse des Moleküls dieser Verbindung zu begegnen, wurde mit derselben eine Molekulargewichtsbestimmung nach der Raoult-Beckmann'schen Methode vorgenommen, und dadurch constatirt, dass die Constitution des Körpers der obigen einfachen Formel entspricht.

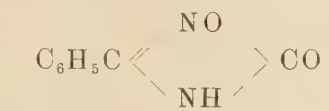
0,1571 g Substanz erniedrigten den Erstarrungspunkt von 21,20 g Eisessig um 0,19.

Hieraus ergab sich für das Molekulargewicht der Substanz die Zahl 152. Berechnet ist dasselbe auf 178.

Das Benzenylazoximcarbosulfhydrat bildet ein Analogon zu dem von Crayen[10]) und vor diesem bereits von Schubart[11]) durch Einwirkung von Schwefelkohlenstoff auf Benzenylamidoxim dargestellten Benzenylazosulfimcarbosulfhydrat,

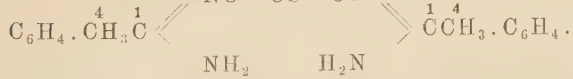


welches wie ersteres stark saure Eigenschaften und eine ausgeprägte Mercaptannatur besitzt. Die Atomumlagerungen, welche in diesen beiden Körpern in Bezug auf den Imidwasserstoff vor sich gegangen sind, stehen im Widerspruch zu den von Falck[12]) bezüglich des Benzenylimidoximcarbonyls



gemachten Beobachtungen. Es hat also den Anschein, dass es die Gegenwart des Schwefels ist, welche die Umlagerung des Imidwasserstoffes bedingt, eine Beobachtung, welche auch schon St. v. Chetmicki[13]) bei der in der Einleitung erwähnten Einwirkung von Phosgen und Thiophosgen auf Amidophenol machte.

Thiocarbonyldi-p-homobenzenylamidoxim.



Um die im Vorstehenden beschriebenen Reactionen auf ihre allgemeine Gültigkeit zu prüfen, wurde auch

[10]) Ber. XXIV, 385.
[11]) Ber. XXII, 2441.
[12]) Ber. XIX, 1481.
[13]) Ber. XX, 177.

das p-Homobenzenylamidoxim der Einwirkung des Thiophosgens ausgesetzt. Es erwies sich auch hier als zweckentsprechend, das Amidoxim in Benzol suspendirt an der Reaction theilnehmen zu lassen. Die Bildung des Thiocarbonyldi-p-homobenzenylamidoxims verlief in genau denselben Stadien wie die des entsprechenden normalen Körpers. Auch in diesem Falle musste die Reinigung des Reactionsproductes auf Waschen desselben mit Benzol und Wasser beschränkt werden. Dasselbe wurde darauf im Vacuum über Schwefelsäure getrocknet.

Die Analyse charakterisirte die Verbindung als Thiocarbonyldi-p-homobenzenylamidoxim.

0,2065 g Substanz gaben 0,4483 g CO_2 und 0,1007 g H_2O,

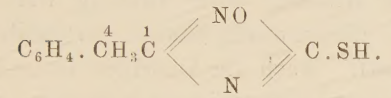
0,1516 g Substanz gaben bei 25° und 759 mm Druck 22,5 ccm N,

0,1497 g Substanz gaben 0,1047 g $BaSO_4$.

	Theorie.		Versuch.		
C_{17}	204	59,65 %	59,23	—	—
H_{18}	18	5,26 %	5,42	—	—
N_4	56	16,37 %	—	16,63	—
O_2	32	9,36 %	—	—	—
S	32	9,36 %	—	—	9,62
	342	100,00 %			

Der Körper schmilzt bei etwa 115° und ist löslich in Alkohol und Aether, unlöslich in Chloroform, Benzol, Schwefelkohlenstoff und Wasser. Beim Erhitzen zeigt er sich noch weniger beständig als die entsprechende normale Verbindung.

p-Homobenzenylazoximthiocarbinol.



Durch Erhitzen mit Kalilauge wird das Thiocarbonyldi-p-homobenzenylamidoxim in p-Homobenzenylamidoxim und p-Homobenzenylazoximthiocarbinol gespalten. Das letztere wird aus seiner Kaliumverbindung durch Salzsäure in Freiheit gesetzt. Die abgeschiedenen weissen Nadeln wurden mit Wasser gewaschen, darauf in absolutem Alkohol gelöst und mit Wasser gefällt. Der Schmelzpunkt liegt bei 135°. Die Analyse ergab Folgendes:

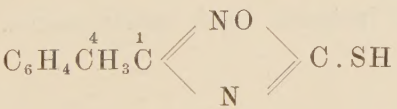
0,1901 g Substanz lieferten 0,3909 g CO_2 und 0,0764 g H_2O,

0,1902 g Substanz lieferten bei 23° und 753 mm Druck 25 ccm N,

0,2004 g Substanz lieferten 0,2478 g $BaSO_4$.

	Theorie.		Versuch.		
C_9	108	56,25 %	56,08	—	—
H_{18}	18	4,17 %	4,47	—	—
N_2	28	14,58 %	—	14,69	—
O	16	8,33 %	—	—	—
S	32	16,67 %	—	—	16,96
	192	100,00 %			

Es lag also das erwartete p-Homobenzenylazoximthiocarbinol



vor. Dasselbe ist löslich in Alkohol, Aether und Chloroform, schwerer in Benzol, unlöslich in Ligroïn und

Wasser. In Folge seiner sauren Eigenschaften löst es sich leicht in Alkalien unter Bildung von Alkalisalzen und wird aus diesen durch Säuren unverändert wieder in Freiheit gesetzt. Auch im Uebrigen ist sein Verhalten dem des Benzenylazoximthiocarbinols ganz analog.

Der Versuch, auch aus dem m-Nitrobenzenylamidoxim entsprechende Thiophosgenderivate zu gewinnen, musste leider aufgegeben werden, denn sonderbarer Weise führte die Einwirkung des Thiophosgens auf dieses Amidoxim zunächst lediglich zur Bildung von salzsaurem m-Nitrobenzenylamidoxim, während sich aus der Lösung anstatt des erwarteten Thiocarbonyldi-m-nitrobenzenylamidoxims nach einiger Zeit dunkelbraune, übelriechende Schmieren abschieden, welche in keiner Weise in eine für die Untersuchung geeignete Form zu bringen waren.

Der experimentelle Theil der vorstehenden Arbeit wurde am Ende des Wintersemesters 1890/91 im ersten chemischen Universitätslaboratorium zu Berlin begonnen und ebendaselbst im Sommersemester 1892 vollendet.

Es ist mir eine angenehme Pflicht, an dieser Stelle meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Prof. Dr. Tiemann, für die vielfache Anregung und freundliche Unterstützung, die er meinen Arbeiten zu Theil werden liess, meinen innigsten Dank auszusprechen.

Thesen.

I.

Die Constitution des Acetessigesters entspricht der Ketonformel.

II.

Die Nitrosophenole sind als Chinonmonoxime aufzufassen.

III.

Das Solvay'sche Verfahren zur Herstellung von Soda wird das Verfahren von Leblanc niemals völlig aus der Praxis verdrängen.

Vita.

Natus sum Johannes Krümmel, Magdeburgensis, die VIII mensis Maji anno MDCCCLXV patre Ottone, matre Alwine e gente Grafe, quos adhuc deus benignus vivos mihi servavit. Fidei addictus sum evangelicae.

Primordiis litterarum imbutus inter discipulos gymnasii realis Magdeburgensis receptus ibique, maturitatis testimonium adeptus sum. Per sex annos in polytechnico Berolinensi, in universitatibus Monacensi, Gottingensi, Berolinensi studiis me dedi philosophicis, mathematicis chemicis, physicis, mineralogicis, technologicis, scholisque interfui virorum illustrissimorum: de Baeyer, du Bois-Reymond, Dilthey, Gabriel, Hauck, Hayduck, de Hertling, Hertzer, Hirschwald, Koch, Krüss, Kundt, Paalzow, Paulsen, de Pechmann, de Prantl, Reuleaux, Riecke, Rüdorff, Stoelzel, Tiemann, Vogel, Wedding, Weeren, Wehage, Wichelhaus.

Exercitationibus in laboratoriis chemicis mineralogicisque virorum praeclarissimorum: de Baeyer, Hirschwald, de Hofmann, Krüss, de Pechmann, Rüdorff, Tiemann, Wallach interfui.

Quibus omnibus viris optime de me meritis gratias ago semperque habebo quam maximas.